

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

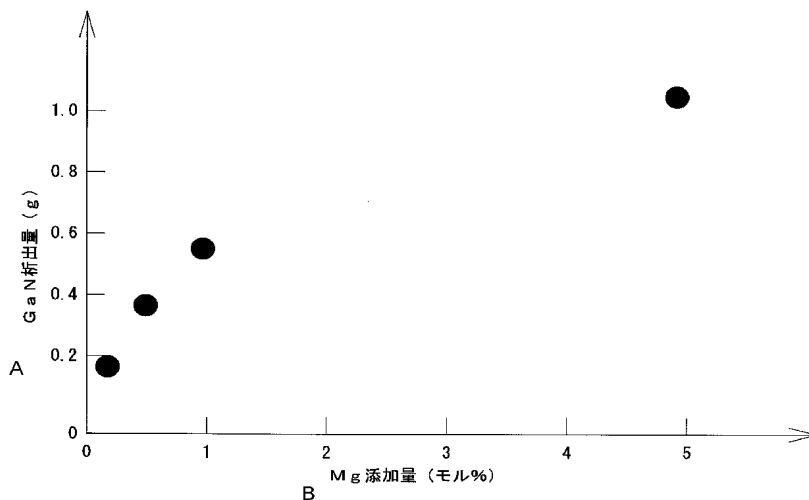
(10) 国際公開番号  
WO 2005/064661 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/208, C30B 11/06, 19/02, 29/38 (71) 出願人 および (72) 発明者: 森勇介 (MORI, Yusuke).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019249 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 北岡康夫 (KI-TAOKA, Yasuo). 峯本尚 (MINEMOTO, Hisashi). 木戸口勲 (KIDOGUCHI, Isao). 佐々木孝友 (SASAKI, Takatomo). 川村史朗 (KAWAMURA, Fumio).
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 30 号 OAP タワー 26 階 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2003-435072 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GROUP III NITRIDE CRYSTAL, GROUP III NITRIDE CRYSTAL OBTAINED BY SUCH METHOD, AND GROUP III NITRIDE SUBSTRATE USING SAME

(54) 発明の名称: III族窒化物結晶の製造方法およびそれにより得られるIII族窒化物結晶ならびにそれを用いたIII族窒化物基板



A AMOUNT OF GaN DEPOSITED (g)  
B AMOUNT OF Mg ADDED (MOL%)

(57) Abstract: In an atmosphere containing nitrogen, a flux containing at least one group III element selected from Ga, Al and In and an alkali metal is caused to contain Mg, and a group III nitride crystal is grown in the resulting flux, thereby forming a group III nitride substrate. Since Mg is a p-type dopant material for the group III nitride crystal, the crystal can still exhibit p-type or semi-insulating electrical characteristics even when Mg is mixed into the crystal. Consequently, mixing of Mg causes no problem in application of the group III nitride crystal to an electronic device. By having the flux contain Mg, the amount of nitrogen dissolved in the flux is increased. Consequently, a crystal can be grown at a high growth rate, thereby improving reproducibility of crystal growth.

[続葉有]



WO 2005/064661 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

窒素を含む雰囲気下において、Ga、AlおよびInから選ばれる少なくとも一つのIII族元素とアルカリ金属とを含むフラックスに、Mgを含有させ、そのフラックス中でIII族窒化物結晶を成長し、III族窒化物基板を形成する。Mgは、III族窒化物結晶のP型ドーピング材料であるため、結晶にMgが混入しても、結晶はP型若しくは半絶縁性の電気特性を示し、電子デバイス応用において問題となることはない。また、前記フラックスにMgを含有させることで、フラックス中への窒素の溶解量が増大し、速い成長レートでの結晶成長が可能となり、結晶成長の再現性も向上する。

## 明 細 書

III族窒化物結晶の製造方法およびそれにより得られるIII族窒化物結晶ならびにそれを用いたIII族窒化物基板

### 技術分野

[0001] 本発明は、III族窒化物結晶の製造方法およびそれにより得られるIII族窒化物結晶ならびにそれを用いたIII族窒化物基板に関する。

### 背景技術

[0002] 窒化ガリウム(GaN)などのIII族窒化物化合物半導体(以下、III族窒化物半導体またはGaN系半導体という場合がある)は、青色や紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザダイオード(LD)は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色発光ダイオード(LED)は、ディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDは、バイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは、蛍光灯の紫外線源として期待されている。

[0003] LDやLED用のIII族窒化物半導体(例えば、GaN)の基板は、通常、サファイア基板上に、気相エピタキシャル成長法を用いて、III族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させることによって形成されている。気相成長方法としては、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)、水素化物気相成長法(HVPE法)、分子線エピタキシー法(MBE法)などがある。

[0004] 一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。GaNやAlNなどのIII族窒化物結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は1万気圧以上であるため、従来、GaNを液相で成長させるためには1200℃で8000気圧の条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Naなどのアルカリ金属をフラックスとして用いることで、750℃、50気圧という比較的低温低圧でGaNを合成できることが明らかにされた。

[0005] 最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を800℃、50気圧で溶融させ、この融解液(フラックス)を用いて96時間の育成時間で、最大結晶サイズが1.2mm程度の結晶が得られている(例えば、特許文献1参照)。

- [0006] また、サファイア基板上に有機金属気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法によってGaN結晶層を成膜したのち、液相成長(LPE: Liquid Phase Epitaxy)法によって結晶を成長させる方法も報告されている。
- [0007] GaN系電子デバイスは、高周波パワーデバイスとして有望視されている。サファイア基板上に、MOCVD法によってGaN半導体層とAlGaN半導体層とを形成する。次に、AlGaN半導体層上に、ソース電極、ゲート電極およびドレイン電極を形成する。ゲート電圧を制御することによって、GaN半導体層とAlGaN半導体層との間の二次元電子ガス濃度を制御でき、高速のトランジスタを実現できる。現状では、サファイア基板が用いられているが、将来的にはホモエピタキシャル成長が可能なGaN基板が要求されている。従来例に示すように、サファイア基板上の有機金属化学気相成長法(MOCVD法)や水素化物気相成長法(HVPE法)などの気相エピタキシャル成長法を用いて、III族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させる場合、基板のキャリア制御に問題があった。また、アルカリ金属をフラックスとして、III族元素と窒素を反応させて液相成長でIII族窒化物結晶を作製する方法では、窒素欠陥が発生しやすく、N型を示す傾向にあり、基板の電気特性に問題があった。

特許文献1: 特開2002-293696号公報

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

- [0008] そこで、本発明の目的は、P型若しくは半絶縁性の電気特性を示すため、電気デバイス応用において問題を生じないIII族窒化物結晶の製造方法およびそれにより得られるIII族窒化物結晶ならびにそれを用いたIII族窒化物基板を提供することである。

## 課題を解決するための手段

- [0009] 上記目的を達成するために、本発明の製造方法は、窒素を含む雰囲気下において、Ga、AlおよびInからなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素を、アルカリ金属含有フラックス中で、前記窒素と反応させて結晶成長させるIII族窒化物結晶の製造方法であって、前記フラックスが、さらに、Mgを含有することを特徴とする製造方法である。
- [0010] また、本発明のIII族窒化物結晶は、本発明の製造方法により製造されたIII族窒化

物結晶である。

- [0011] そして、本発明のIII族窒化物基板は、本発明のIII族窒化物結晶を含むIII族窒化物基板である。

### 発明の効果

- [0012] このように、III族窒化物結晶の製造において、本発明の製造方法では、アルカリ金属含有フラックスが、さらに、Mgを含有することを特徴とする。ここで、Mgは、III族窒化物結晶のP型ドーピング材料であるため、結晶に不純物としてMgが混入しても、結晶はP型若しくは半絶縁性の電気特性を示し、電子デバイス応用において問題となることがない。また、本発明の製造方法によれば、前記フラックスがMgを含有することで、前記フラックス中への窒素の溶解量が増大し、速い成長レートで結晶成長させることが可能となり、結晶成長の再現性も向上する。なお、後述のように、前記フラックスが、Mgに加え若しくは代えて、ドーピング成分として、アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つを含む場合には、Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つが液相成長においてドーピングされることにより、キャリア制御が容易となり、また、窒素欠陥の発生が抑制されるため、絶縁性を高めることができる。

### 図面の簡単な説明

- [0013] [図1]図1は、本発明のIII族窒化物基板の製造に用いられる製造装置の一例を示す模式図である。
- [図2]図2は、本発明のIII族窒化物基板の製造に用いられる製造装置のその他の例を示す模式図である。
- [図3]図3は、本発明のIII族窒化物基板の一例における不純物量を示すグラフである。(a)は、バックグラウンドレベルを示すグラフであり、(b)は、前記基板の測定結果を示すグラフである。
- [図4]図4は、本発明のIII族窒化物基板のその他の例における不純物量を示すグラフである。(a)は、バックグラウンドレベルを示すグラフであり、(b)は、前記基板の測定結果を示すグラフである。
- [図5]図5は、本発明のIII族窒化物基板を用いた電界効果トランジスタの一例を示す

断面模式図である。

[図6]図6は、本発明のIII族窒化物結晶の一例における粉末X線回折評価結果を示すグラフである。

[図7]図7は、本発明のIII族窒化物結晶の一例におけるMg添加量とその析出量の関係を示すグラフである。

[図8]図8は、本発明のIII族窒化物結晶の一例を示す写真である。

[図9]図9は、本発明のIII族窒化物結晶の一例におけるフォトルミネッセンス評価結果を示すグラフである。

[図10]図10は、本発明のIII族窒化物結晶の一例におけるX線回折評価結果の一例を示すグラフである。

#### 符号の説明

- [0014]     11 原料ガスタンク
- 12 圧力調整器
- 13 ステンレス容器
- 14 電気炉
- 15 坩堝
- 51 GaN基板
- 52 GaN層
- 53 AlGaIn層
- 54 ソース電極
- 55 ゲート電極
- 56 ドレイン電極
- 201 育成炉
- 202 ヒータ
- 203 熱電対
- 204 坩堝固定台
- 205 回転軸
- 206 坩堝

207 融解液(フラックス)

208 シード基板

209 流量調整器

### 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明の製造方法において、前記フラックス中のMgは、フラックス成分およびドーピング成分の少なくとも一方として機能することが好ましい。
- [0016] 本発明の製造方法において、前記フラックスは、Mgに加え若しくは代えて、ドーピング成分として、アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つを含んでもよい。
- [0017] 本発明の製造方法において、前記窒素は、窒素含有ガスとして供給されることが好ましい。
- [0018] 本発明の製造方法において、前記アルカリ土類金属としては、Ca、Be、SrおよびBaが挙げられる。この中でも好ましいのは、Caである。
- [0019] 本発明の製造方法において、前記フラックスは、NaおよびMgの混合フラックスであることが好ましい。
- [0020] 本発明の製造方法において、前記NaおよびMgの混合フラックス全体に対し、前記Mgの割合は、0.001〜10モル%の範囲であることが好ましい。前記範囲とすることで、良好な結晶を得ることができる。前記NaおよびMgの混合フラックス中の前記Mgは、ドーピング成分として機能してもよい。なお、前記Mgの割合は、より好ましくは、0.01〜3モル%の範囲である。
- [0021] 本発明の製造方法において、前記III族元素が、Gaであり、前記III族窒化物が、Ga<sub>N</sub>であることが好ましい。
- [0022] 本発明のIII族窒化物結晶において、Mgをドーピング成分として使用する場合には、Mgのドーパント量は、0を超え、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。また、本発明のIII族窒化物結晶がP型である場合には、前記Mgのドーパント量は、 $1 \times 10^{18}$ 〜 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であることが好ましい。
- [0023] 本発明のIII族窒化物結晶において、Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの総ドーパント量は、0を超え、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましく、より好ま

しくは、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である。なお、前記Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの総ドーパント量とは、Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの各ドーパント量の合計を意味する。

[0024] 本発明のIII族窒化物結晶中の酸素の濃度は、 $0 \text{ cm}^{-3}$ であることが最も好ましいが、例えば、 $0 \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であり、好ましくは、 $0 \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である。

[0025] 本発明のIII族窒化物結晶の抵抗率(比抵抗)は、 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

[0026] 本発明のIII族窒化物基板は、P型若しくは半絶縁性であることが好ましい。

[0027] 次に、本発明の製造方法の一例について説明する。この方法は、種結晶基板のシード層(種結晶)上にIII族窒化物結晶を成長させることによってIII族窒化物基板を製造する方法である。

[0028] 結晶成長用の装置は、育成炉を備える。育成炉の少なくとも内面は、Siを含まない材料からなることが好ましい。育成炉は、例えば、ステンレスなどで形成できる。育成炉の内部には、坩堝が配置されている。坩堝もSiを含まない材料で形成されることが好ましく、例えば、ボロンナイトライド(BN)、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、マグネシア(MgO)やカルシア(CaO)などで形成される。育成炉には、原料ガスを供給するための配管が接続される。配管もSiを含まないことが好ましく、例えば、金属などで形成できる。前記金属としては、例えば、ステンレス系(SUS系)の材料や、銅などが挙げられる。

[0029] まず、III族元素とアルカリ金属とを坩堝に投入し、この坩堝を加圧下で加熱することによって熔融させ、これらの融解液(フラックス)を形成する。投入されるIII族元素は、結晶成長させる半導体に応じて選択され、Ga、Al若しくはInである。これらは、単独で使用してもよく、若しくは二種類以上を併用してもよい。GaNの結晶を形成する場合には、Gaのみが用いられる。アルカリ金属には、Na、Li若しくはKが用いられる。これらも、単独で使用してもよく、若しくは二種類以上を併用してもよい。また、これらは通常、フラックスとして機能する(以下の実施形態でも同様である)。これらの中でも、Naが好ましい。Naを用いる場合には、精製した純度99.99%のNaを用いることが好ましい。また、He( $\text{N}_2$ 、Ar、Ne、Xeなどでもよい)置換したグローブボックス内でNaを加熱して融解し、表面層に現れる酸化物などを除去することによってNaの精製を



行ってもよい。ゾーンリファイニング法によってNaを精製してもよい。ゾーンリファイニング法では、チューブ内でNaの融解と固化とを繰り返すことによって、不純物を析出させ、それを除去することによってNaの純度を上げることができる。本発明では、前記融解液(フラックス)は、前述のとおり、Mgを含有する。

[0030] その後、基板の種結晶上にIII族窒化物結晶を成長させる。基板には、例えば、土台となる基板の少なくとも片面に窒化物系の種結晶が形成された基板や、窒化物系結晶のみからなる基板を用いることができる。土台となる基板には、サファイア基板やGaAs基板、Si基板、SiC基板、AlN基板などを用いることができる。なお、ELOG構造などの構造を有する基板を用いてもよい(以下の実施形態においても同様である)。種結晶には、III族窒化物結晶を用いることができる。

[0031] 種結晶であるIII族窒化物結晶は、例えば、有機金属気相成長法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition:MOCVD)や分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy:MBE)、ハイドライド気相成長法(HVPE)などで形成できる。

[0032] 次に、III族元素と窒素とを反応させ、種結晶上にIII族窒化物結晶を成長させる。この結晶成長によって、組成式 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x+y \leq 1$ である)で表されるIII族窒化物結晶(例えば、GaN結晶)を形成することができる。

[0033] III族窒化物結晶は、例えば、基板の一主面(種結晶が存在する面)を上記融解液(フラックス)と接触させたのち、過飽和となってIII族窒化物半導体の結晶が成長するように、前記融解液(フラックス)の温度および育成炉内の圧力を調節することによって育成する。このとき、前述のとおり、前記融解液(フラックス)中のMgが、フラックス成分およびドーピング成分の少なくとも一方として機能することが好ましい。また、前述のとおり、前記フラックスは、NaおよびMgの混合フラックスであることが好ましい。この場合における前記NaおよびMgの混合フラックス全体に対する前記Mgの割合は、前述のとおりである。

[0034] 結晶成長時において、育成炉内は、1気圧より大きく50気圧以下の加圧雰囲気下とすることが好ましい。材料の溶融および結晶成長の条件は、フラックスの成分や雰囲気ガス成分およびその圧力によって変化するが、例えば、温度が700〜1100℃、圧力が1〜100気圧程度で行われる。好ましくは、700〜900℃の低温で育成が行

われる。

[0035] 前述の製造方法により、P型若しくは半絶縁性のIII族窒化物結晶が得られる。なお、III族窒化物結晶を成長させたのちに、III族窒化物結晶以外の部分(サファイア基板)を研磨などによって除去することによって、III族窒化物結晶のみからなる基板が得られる。

[0036] また、前述の製造方法では、酸素の濃度も制御していることが好ましい。酸素をドーピングすると基板がN型を示すため、酸素濃度を低減させる必要があるからである。酸素の濃度の好ましい範囲については、前述のとおりである。

[0037] 前述の製造方法では、気相成長法などの従来の方法に比べて、P型若しくは半絶縁性のIII族窒化物結晶を容易に製造することができる。したがって、前述の製造方法によれば、特性が高いP型若しくは半絶縁性のIII族窒化物基板を、低コストで製造できる。

[0038] なお、本発明の製造方法では、前述のとおり、前記フラックスが、Mgに加え若しくは代えて、ドーピング成分として、Ca、Be、Sr、Baなどのアルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つを含んでもよい。これらは、単独で使用してもよく、若しくは二種類以上を併用してもよい。この場合、前記融解液(フラックス)中のMg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つが、III族窒化物結晶中にドーピング成分として取り込まれる。特に、Caを用いる場合、その投入量は、0.001〜5モル%の範囲であることが好ましく、より好ましくは、0.01〜0.1モル%の範囲である。また、Mgがフラックス成分としても機能する場合を除き、Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの合計の投入量は、0.001〜0.1モル%の範囲であることが好ましい。

[0039] 前記の場合には、Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つがドーピングされた半絶縁性III族窒化物結晶が得られる。なお、この場合にも、III族窒化物結晶を成長させたのちに、III族窒化物結晶以外の部分(サファイア基板)を研磨などによって除去することによって、III族窒化物結晶のみからなる基板が得られる。これによれば、Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つをドーピングしたIII族窒化物基板が得られる。Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの総ドーパント量については、前述のとおりである。

- [0040] Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つをドーピングすることにより、絶縁性が高められるメカニズムについて説明する。Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つのドーピングの作用として、1) Ga欠陥の生成を抑制する、2) 窒素欠陥によるキャリア発生を補償する、ことが考えられる。そのため、通常の方法で育成したIII族窒化物基板は、N型基板として作用するが、Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つをドーピングした基板は、高い絶縁性を示す。なお、Znのアクセプタ準位は、Mgおよび前記アルカリ土類金属(Mgを除く)よりも深い傾向にあり、Znを用いることにより、より高い絶縁性を得ることができる。
- [0041] 前記の場合には、気相成長法などの従来の方法に比べて、絶縁性を制御したIII族窒化物結晶を容易に製造することができる。したがって、これによれば、特性が高い半絶縁性III族窒化物基板を、低コストで製造できる。
- [0042] 図1に、本発明の製造方法に用いられる装置の一例を示す。図示のように、この育成装置は、原料ガスである窒素ガスを供給するための原料ガスタンク11と、育成雰囲気圧力を調整するための圧力調整器12と、結晶育成を行うためのステンレス容器13と、電気炉14とを備える。ステンレス容器13の内部には、例えば、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )からなる坩堝15がセットされている。電気炉14内の温度は、600〜1000℃に制御できる。雰囲気圧力は、圧力調整器12によって100気圧以下の範囲内で制御できる。
- [0043] 図2に、本発明の製造方法に用いられる装置のその他の例を示す。この装置は、大型のIII族窒化物結晶を製造するために用いられる。図示のように、この育成装置は、ステンレス製の育成炉201を備え、50気圧に耐えられるようになっている。育成炉201には、加熱用のヒータ202および熱電対203が配置されている。坩堝固定台204は、育成炉201内に配置されており、これには、回転軸205を中心に回転する機構が取り付けられている。坩堝固定台204内には、例えば、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )からなる坩堝206が固定されている。坩堝206内には、融解液(フラックス)207およびシード基板208が配置される。坩堝固定台204が回転することにより、坩堝206内の融解液(フラックス)207が左右に移動し、これにより、融解液(フラックス)207を攪拌すること

ができる。雰囲気圧力は、流量調整器209によって調整される。原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス( $\text{NH}_3$ ガス)と窒素ガスとの混合ガスは、原料ガスタンク11から供給され、流量調整器209の手前に設けられたガス精製部によって不純物が除去されたのちに育成炉201内に送られる。以下に、この育成装置を用いた、結晶成長の一例について説明する。

(1) まず、III族元素とフラックスであるアルカリ金属およびMgを、所定の量だけ秤量し、坩堝206内にセットする。同時に、シード基板208を固定する。なお、前述のとおり、前記フラックスが、Mgに加え若しくは代えて、ドーピング成分として、アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つを含んでもよい。

(2) 次に、育成炉201に蓋をして密閉し、雰囲気中の酸素や水分を除去するため、真空引きと窒素置換を複数回行う。窒素を充填し、坩堝206内の原材料を加圧下で加熱することによって溶融させる。この段階では、図示のように、シード基板208は融解液(フラックス)207中には存在させない。融解液(フラックス)207をかき混ぜるため、シード基板208上に融解液(フラックス)207が付着しない程度に、坩堝206を揺動させる。

(3) 次に、回転軸205を中心に坩堝206を回転させ、シード基板208を融解液(フラックス)207中に入れ、結晶育成を開始する。

(4) 結晶育成中は、融解液(フラックス)207を攪拌させるため、1分間に1周期のスピードで坩堝206を揺動させる。ただし、育成中は、シード基板208は、融解液(フラックス)207中に存在させる。坩堝206の温度、圧力を保持し、一定時間LPE成長を行う。

(5) 育成終了後は、図示のように坩堝206を回転させ、融解液(フラックス)207中から基板を取り出し、融解液(フラックス)温度を降下させる。

[0044] 次に、本発明のIII族窒化物基板を用いて、電子デバイスを作製する方法について、電界効果トランジスタを例に説明する。

[0045] 電界効果トランジスタの構造の一例を図5に模式的に示す。液相成長によって得られた本発明のIII族窒化物基板51上に、MOCVD法によってGaN層52とAlGaN層53とを形成する。さらに、この上にソース電極54、ショットキーゲート電極55およびド

レイン電極56を形成する。ゲート電極55へ電圧を印加することによって、GaN層52とAlGaN層53との界面に形成される二次元電子ガス濃度を制御し、トランジスタとしての動作を行わせる。

- [0046] 本発明のIII族窒化物基板は、例えば、P型若しくは半絶縁性を示す。そのため、これを用いて作製した電界効果トランジスタは、高周波特性に優れる。また、前述のMg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つをドーピングした本発明のIII族窒化物基板は、高抵抗であり、欠陥が少なく、また転位密度が小さい。そのため、絶縁性も高く、これを用いて作製した電界効果トランジスタにおいては、トランジスタ動作時のリーク電流を低減することができる。

### 実施例 1

- [0047] 図1の育成装置を用いて、NaおよびMgの混合フラックス中で結晶成長を行った。Arで置換されたグローブボックス内で、フラックスであるNaとMg、原料であるGaを、所定の量だけ秤量し、坩堝15内にセットした。坩堝15には、イットリア( $Y_2O_3$ )坩堝を用いた。Gaには、純度が99.9999%(シックスナイン)のものを、Naには、精製した純度99.99%のNaを用いた。本実施例では、Ga2gとNa2.2gを秤量し、前記NaおよびMgの混合フラックス全体に対する前記Mgの割合を変化させて、得られた結晶を評価した。
- [0048] 坩堝15を、ステンレス容器13内に挿入し、密閉して、電気炉14内にセットし、配管を接続した。雰囲気圧力と育成温度を、圧力調整器12と電気炉14により調整した。本実施例では、育成温度を850℃、窒素雰囲気圧力を25気圧とした。室温から育成温度まで1時間で温度上昇し、96時間育成温度で保持し、1時間で室温まで温度低下させた。
- [0049] 上記方法で結晶成長させたところ、坩堝15の側壁に結晶が析出した。析出した結晶を、粉末X線回折で評価した。その結果を図6のグラフに示す。図示のとおり、析出した結晶は、GaN結晶であることがわかった。
- [0050] また、前記Mgの割合を変化させたときの析出するGaN結晶の質量(g)を評価した。その結果を図7のグラフに示す。図示のとおり、前記Mgの割合が、0.1モル%では、0.15gのGaN結晶が析出した。前記Mgの割合を増大させると、析出するGaN結

晶の量も増大した。この結果、Mgを添加することにより、フラックス中への窒素溶解量が増大し、GaN結晶の結晶成長を促進することがわかった。

- [0051] 次に、坩堝15内にシード基板を挿入し、液相成長実験を行った。シード基板には、サファイア基板上にMOCVD法により形成された厚み $10\mu\text{m}$ のGaN結晶を用いた。前記Mgの割合を0.5モル%としたときに得られたGaN結晶を図8の写真に示す。図示のとおり、透明なGaN結晶が得られた。得られたGaN結晶のフォトルミネッセンスを評価した。光源として325nmのHeCdレーザを用いた。その結果を図9のグラフに示す。図示のとおり、バンド端発光が363nmに見られ、その半値幅は6.7nmであった。また、不純物などによるブルーバンドやイエローバンドの発光も小さく高品質な結晶が得られた。さらに、得られたGaN結晶を、X線回折で評価した。2結晶法によるX線ロックングカーブを求めた。すなわち、X線源から入射したX線を第1結晶により高度に単色化し、第2結晶であるサンプルに照射し、サンプルから回折されるX線のピークを中心とするFWHM(Full width at half maximum)を求めた。その結果を図10のグラフに示す。図10は、 $\omega/2\theta$  スキャン(結晶と検出器の回転)の結果であり、GaN結晶のC軸方向のみのピークが検出でき、厚い結晶が形成できたことを示している。また、図示しないが、 $\omega$  スキャン(結晶のみ回転)による評価では、ロックングカーブの半値幅が100秒であり、結晶性も良好であることがわかった。なお、前記X線源は、特に制限されず、例えば、CuK $\alpha$ 線などが使用でき、前記第1結晶も、特に制限されず、例えば、InP結晶、Ge結晶などが使用できる。

## 実施例 2

- [0052] 図1の育成装置を用いて、CaをドーピングしたGaN基板を製造した。窒素置換されたグローブボックス内で、フラックスであるNaと原料であるGaを、所定の量だけ秤量し、坩堝15内にセットした。NaおよびGaは、実施例1と同様の純度のものを用いた。本実施例では、Ga1gとNa0.88g(モル比( $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{Na})$ )=0.27)を秤量した。さらに、ドーピング成分であるCa0.001g(Naに対して0.065モル%)を秤量し、坩堝15内に挿入した。
- [0053] 坩堝15を、ステンレス容器13内に挿入し、密閉して、電気炉14内にセットし、配管を接続した。雰囲気圧力と育成温度を、圧力調整器12と電気炉14により調整した。

本実施例では、育成温度を850℃、窒素雰囲気圧力を30気圧とした。室温から育成温度まで1時間で温度上昇し、48時間育成温度で保持し、1時間で室温まで温度低下させた。

[0054] 得られたCaをドーピングしたGaN基板の電気特性を評価した。テストで、基板の抵抗を測定したところ、100MΩ以上の高い絶縁性を示した。4端子法などを用いて詳細に測定したところ、抵抗率(比抵抗)は、 $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0055] 次に、GaN基板の不純物量をSIMS (Secondary ion mass spectroscopy) で評価した。その結果を図3のグラフに示す。図3(a)は、バックグラウンドレベルを示している。縦軸は、原子のカウント数である。横軸は、掘り込む時間であり、基板表面からの深さを示している。加速電子としては酸素を用いた。図3(a)および(b)より、NaおよびKは、バックグラウンドレベルと同程度であることから、GaN基板に存在していないことがわかる。また、図3(a)よりCaのバックグラウンドレベルが0.01ppm程度であることから、図3(b)よりCaのドーパント量を見積もったところ、0.05ppm程度のCaがドーピングされていることがわかった。なお、SIMS結果の1ppmは、ドーパント量としては約 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ に相当しており、前記Caのドーパント量は、 $10^{15}$ 台の値である。

### 実施例 3

[0056] 図2の育成炉を用いて、MgをドーピングしたGaN基板を作製した。シード基板には、サファイア基板上にMOCVD法により形成された厚み10μm、20mm角のGaN結晶を用いた。Na5gとGa5gとMg0.003g(Naに対して0.06モル%)を坩堝に秤量した。NaおよびGaは、実施例1と同様の純度のものを用いた。870℃、50気圧に保持し、50時間LPE成長を行ったところ、シード基板のGaN膜から結晶成長が開始され、厚み500μm、20mm角のGaN結晶が得られた。得られたGaN結晶において、シード基板中のサファイア基板を除去し、GaN自立基板を得た。

[0057] 得られたMgをドーピングしたGaN自立基板の電気特性を評価した。テストで、基板の抵抗を測定したところ、100MΩ以上の高い絶縁性を示した。4端子法などを用いて詳細に測定したところ、抵抗率(比抵抗)は、 $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。一方、CaやMgを混入せず、NaとGaのみからなる融解液(フラックス)から育成した結晶の電気特性を評価したところ、100kΩ以下の抵抗を示した。

[0058] 次に、GaN自立基板の不純物量をSIMS (Secondary ion mass spectroscopy) で評価した。その結果を図4のグラフに示す。図4(a)は、バックグラウンドレベルを示している。縦軸は、原子のカウント数である。横軸は、掘り込む時間であり、基板表面からの深さを示している。加速電子としては酸素を用いた。図4(a)よりMgのバックグラウンドレベルが0.01ppm程度であることから、図4(b)よりMgのドーパント量を見積もったところ、0.1ppm程度のMgがドーピングされていることがわかった。なお、SIMS結果の1ppmは、ドーパント量としては約 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ に相当しており、前記Mgのドーパント量は、 $10^{16}$ 台の値である。

[0059] なお、GaNを結晶成長させたシード基板の深さ方向の不純物評価を行ったところ、シード基板表面が一度メルトバックし、その上に高転位で、フラックスなどの不純物も多く取り込まれた高欠陥層が成長し、さらにその上に低転位でアルカリ土類金属がカチオンサイトにドーピングされた高品質で高抵抗な基板が形成されていることがわかった。

[0060] 本実施例では、MgをドーピングしたGaN基板で抵抗率(比抵抗)が $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ を示したが、Mgのドーパント量を0.5ppm( $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ )に増やすと、 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の高抵抗を示した。

[0061] 前記実施例2、3より、NaとGaの融解液(フラックス)中に、Naに対して0.1モル%以下のアルカリ土類金属を混入することで、0.1〜1ppm程度のアルカリ土類金属を結晶中にドーピングできることがわかった。これにより、GaN結晶の絶縁性を高めることができた。

#### 実施例 4

[0062] ドーピング成分としてZn0.005g(Naに対して0.035モル%)を用いた以外は実施例3と同様にして、ZnをドーピングしたGaN基板を作製した。得られた基板の抵抗率(比抵抗)を測定したところ、 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0063] 前記実施例2〜4より、Naなどのアルカリ金属をフラックスとして用いた窒化物の液相成長では、窒素欠陥の影響などで抵抗率(比抵抗)が小さくなる傾向にあるのに対して、液相成長で形成されたGaN基板に、Mg、CaやZnをドーピングさせることが可能であり、これにより抵抗率(比抵抗)の大きな半絶縁性基板を実現できることがはじ



めて明らかになった。

[0064] 前記実施例2〜4では、Ca、Mg、Znをドーピングしたが、その他のドーピング成分も同様にしてドーピングできる。

[0065] なお、前記実施例2〜4においては半絶縁性III族窒化物基板として、GaN基板について説明したが、AlNやAlGaInなどの組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である）で表されるIII族窒化物基板であれば同様の効果が期待できる。例えば、AlNでは、LiをフラックスとしてAlとLiの融解液（フラックス）に窒素を溶解させ、AlN結晶を育成することができる。この場合も、Mg、アルカリ土類金属（Mgを除く）およびZnの少なくとも一つをドーピングさせることにより、半絶縁性AlN基板を作製することができる。

#### 産業上の利用可能性

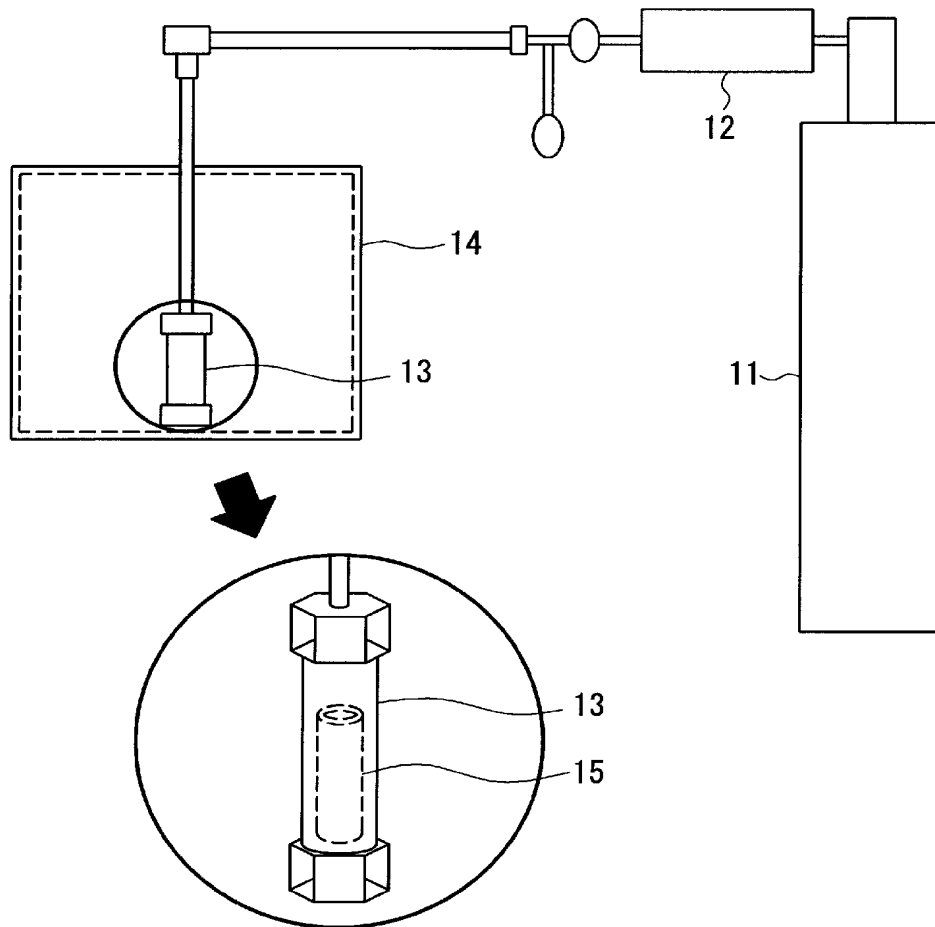
[0066] 本発明のP型若しくは半絶縁性のIII族窒化物基板は、例えば、電界効果トランジスタなどの電子デバイス、特に、高周波パワーデバイスの基板として利用可能である。

## 請求の範囲

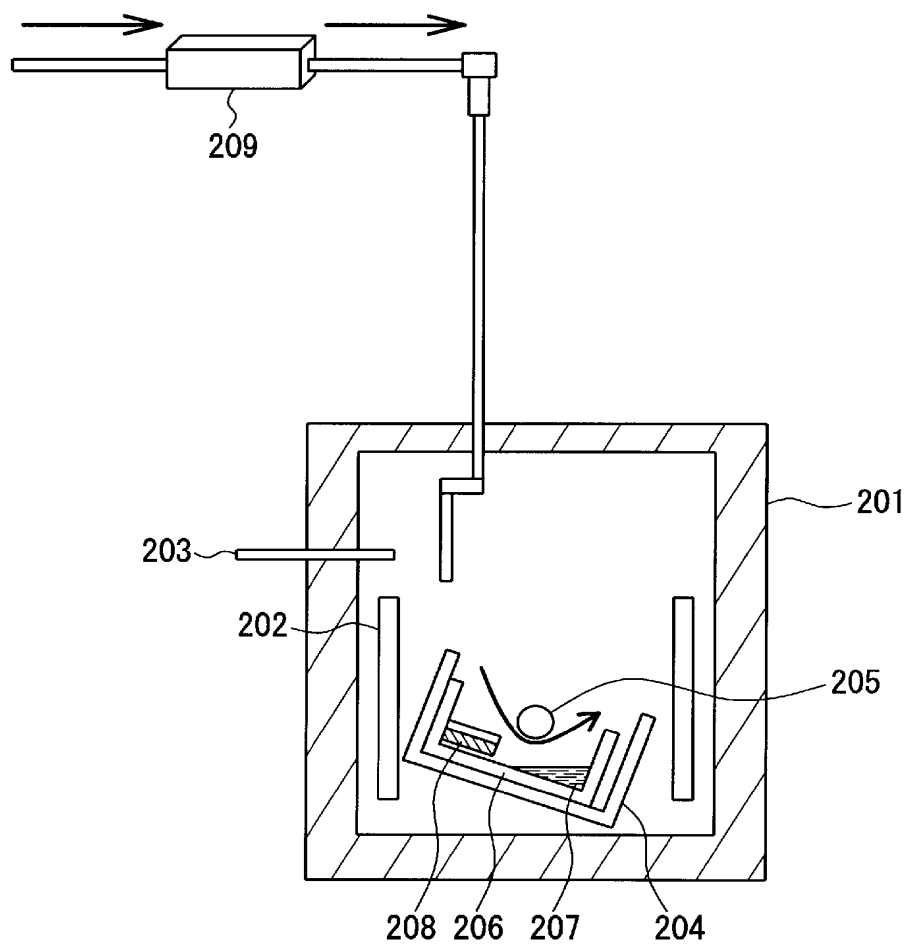
- [1] 窒素を含む雰囲気下において、Ga、AlおよびInからなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素を、アルカリ金属含有フラックス中で、前記窒素と反応させて結晶成長させるIII族窒化物結晶の製造方法であって、前記フラックスが、さらに、Mgを含む有することを特徴とする製造方法。
- [2] 前記フラックス中のMgが、フラックス成分およびドーピング成分の少なくとも一方として機能する請求項1記載の製造方法。
- [3] 前記フラックスが、Mgに加え若しくは代えて、ドーピング成分として、アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの少なくとも一つを含む請求項1記載の製造方法。
- [4] 前記窒素が、窒素含有ガスとして供給される請求項1記載の製造方法。
- [5] 前記アルカリ土類金属が、Ca、Be、SrおよびBaからなる群から選択される少なくとも一つである請求項3記載の製造方法。
- [6] 前記フラックスが、NaおよびMgの混合フラックスである請求項1記載の製造方法。
- [7] 前記NaおよびMgの混合フラックス全体に対し、前記Mgの割合が、0.001〜10モル%の範囲である請求項6記載の製造方法。
- [8] 前記III族元素が、Gaであり、前記III族窒化物が、GaNである請求項6記載の製造方法。
- [9] 請求項1記載の製造方法により製造されたIII族窒化物結晶。
- [10] Mgのドーパント量が、0を超え、 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下である請求項9記載のIII族窒化物結晶。
- [11] Mg、前記アルカリ土類金属(Mgを除く)およびZnの総ドーパント量が、0を超え、 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下である請求項9記載のIII族窒化物結晶。
- [12] 前記結晶中の酸素の濃度が、 $0 \sim 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲である請求項9記載のIII族窒化物結晶。
- [13] 抵抗率(比抵抗)が、 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である請求項9記載のIII族窒化物結晶。
- [14] 抵抗率(比抵抗)が、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である請求項9記載のIII族窒化物結晶。
- [15] 請求項9記載のIII族窒化物結晶を含むIII族窒化物基板。
- [16] P型若しくは半絶縁性である請求項15記載のIII族窒化物基板。

- [17] 請求項16記載のIII族窒化物基板を用いた電界効果トランジスタ。

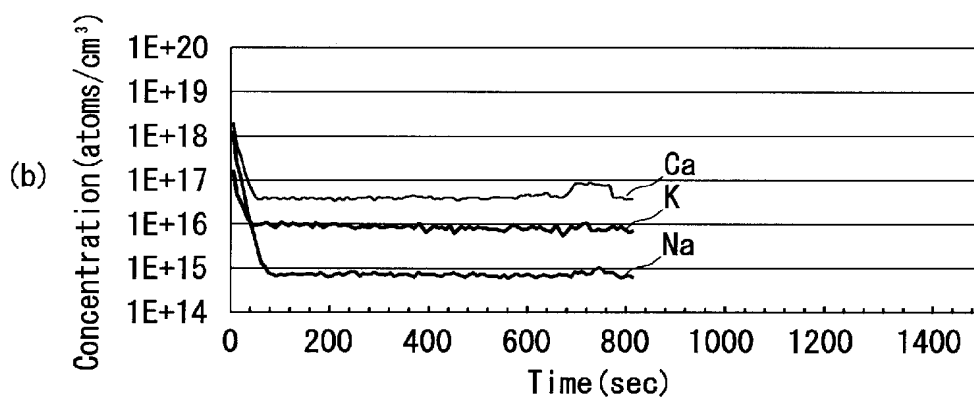
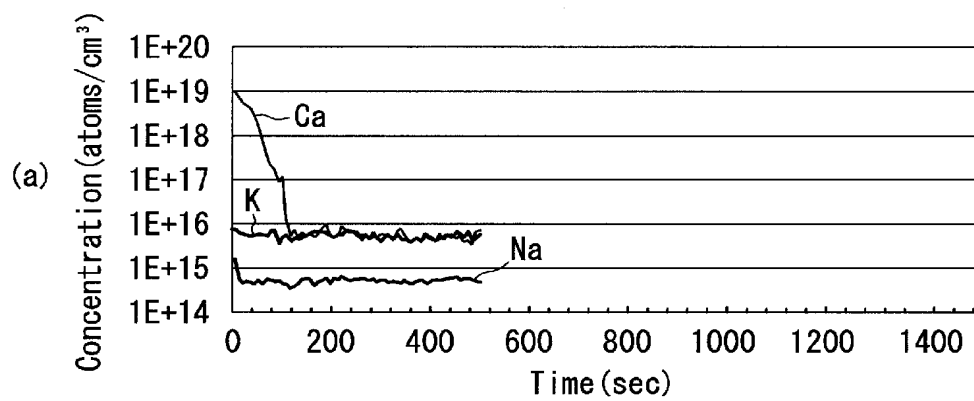
[図1]



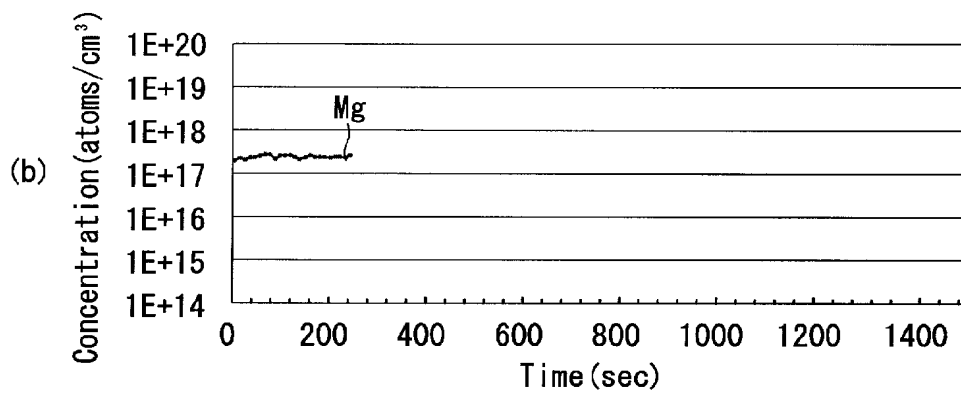
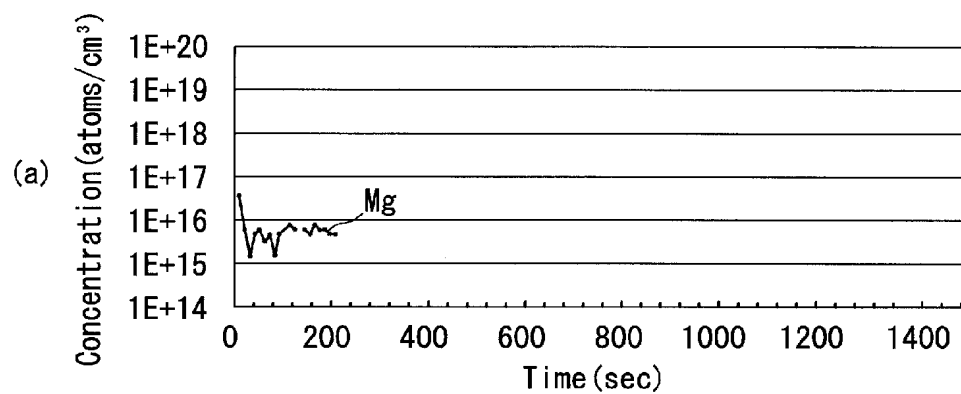
[図2]



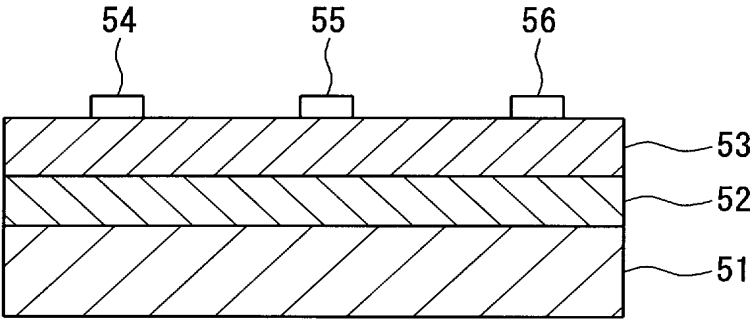
[図3]



[図4]

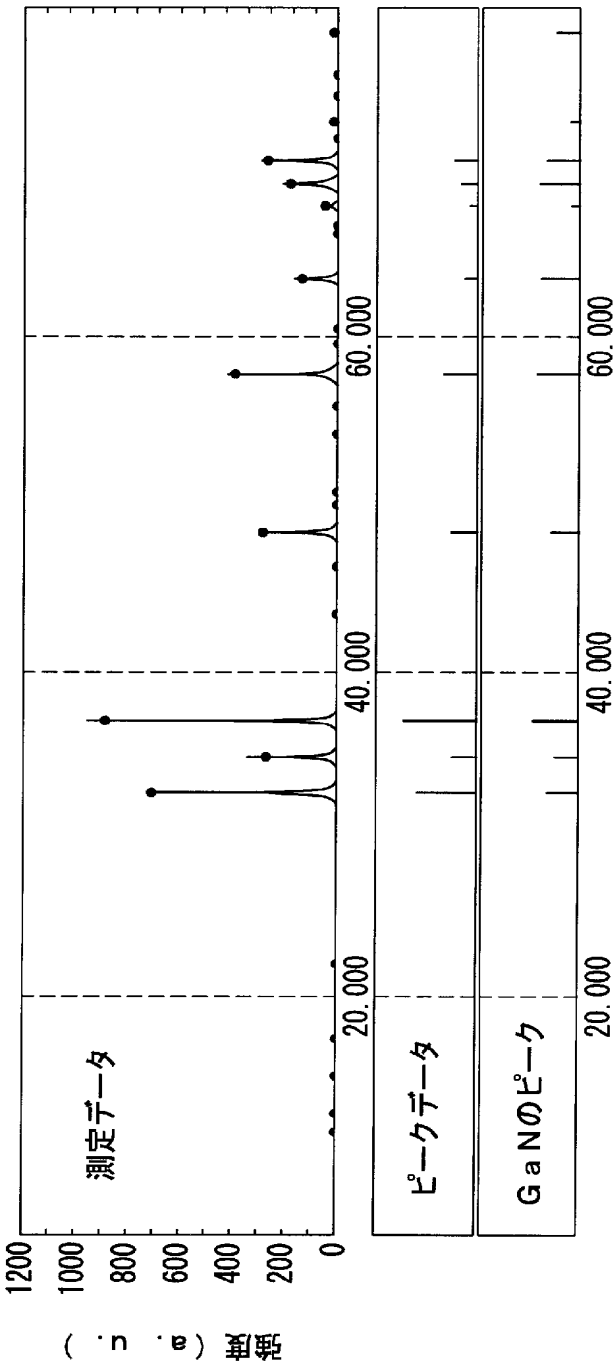


[図5]

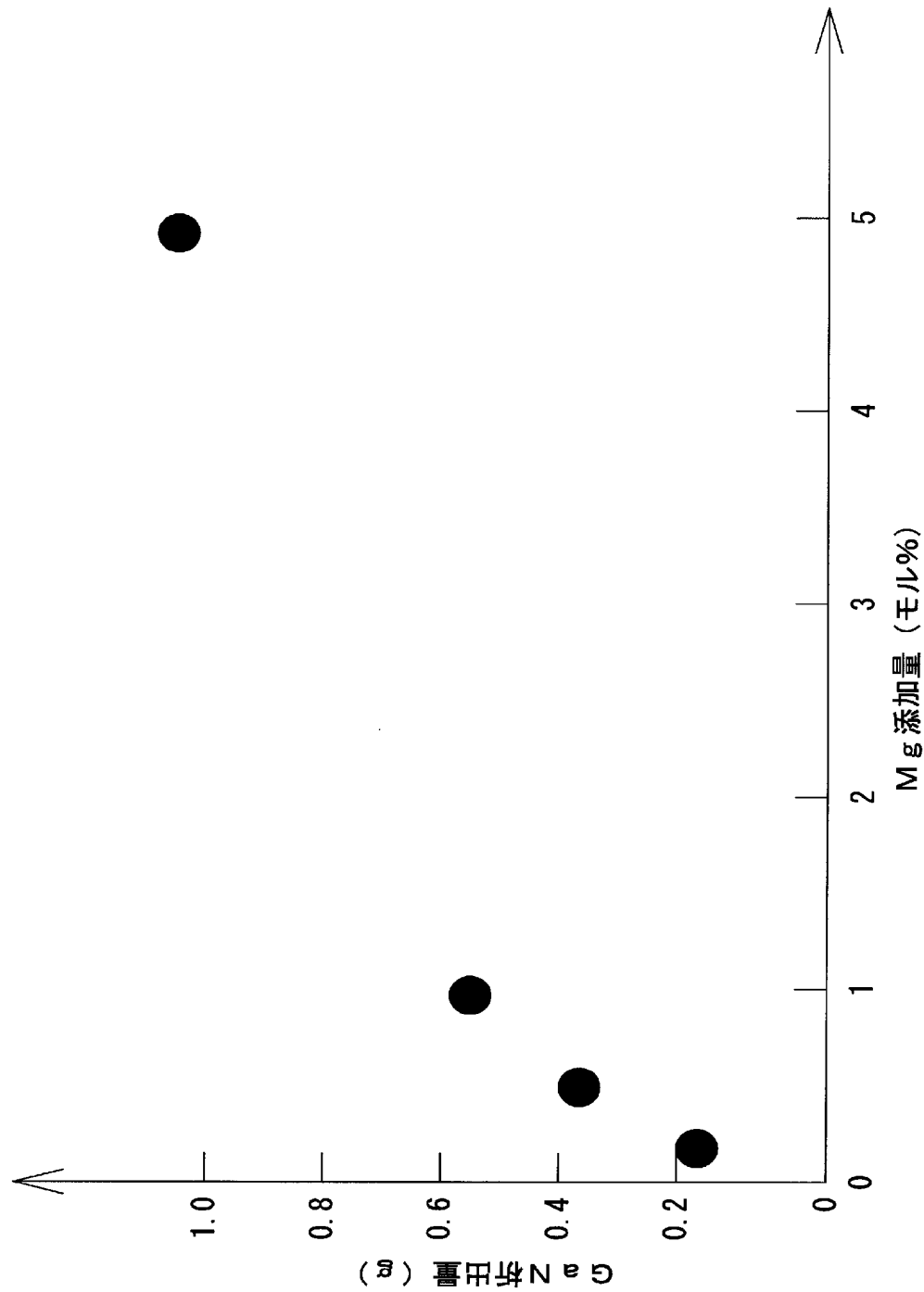




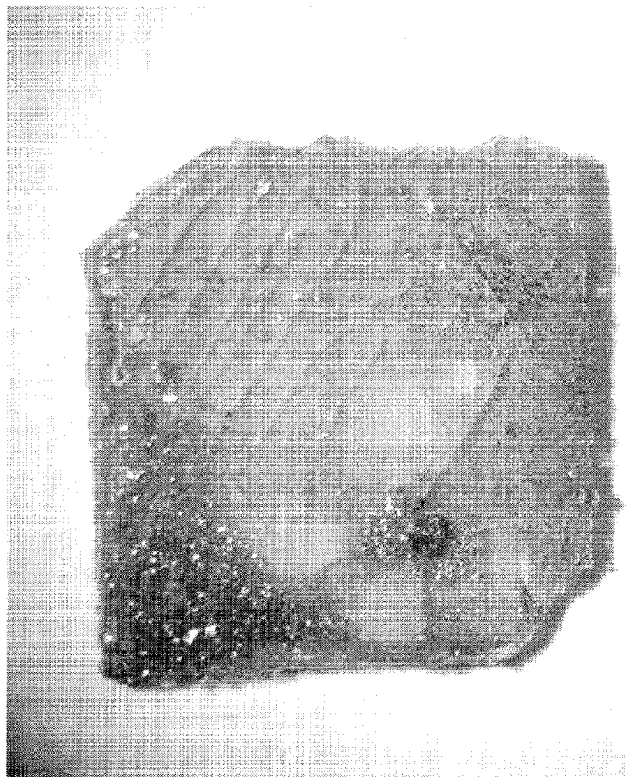
[図6]



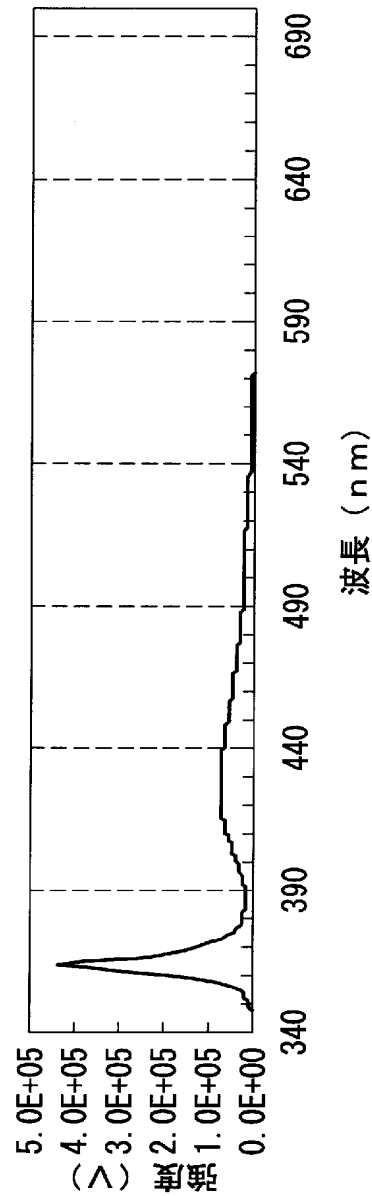
[図7]



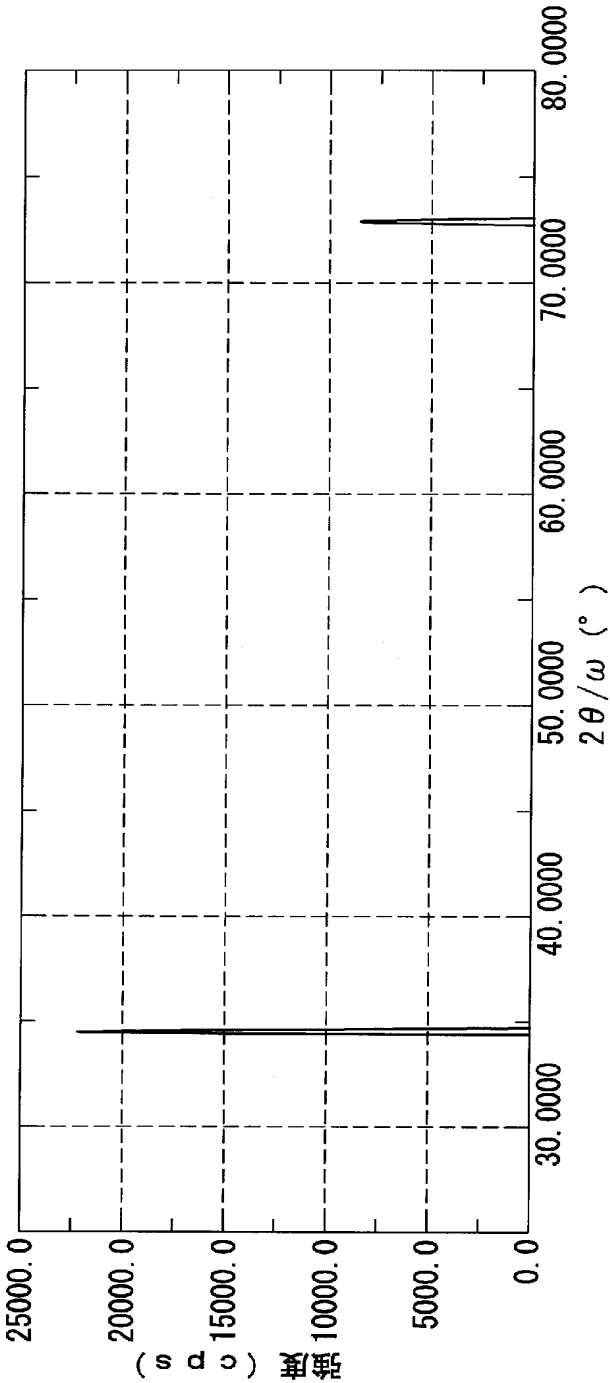
[図8]



[図9]



[図10]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019249

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/208, C30B11/06, 19/02, 29/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/208, 21/368, C30B11/06, 19/02, 29/38, 29/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-102316 A (Ricoh Co., Ltd.), 13 April, 2001 (13.04.01), Par. Nos. [0032] to [0056]; Figs. 1 to 4 & US 6592663 B1	1-17
Y	F. KAWAMURA et al., 'Synthesis of Bulk GaN Single Crystals Using Na-Ca Flux', Jpn.J.Appl. Phys., 15 December, 2002 (15.12.02), Vol.41, pages L1440 to 1442	1-17
Y	JP 11-135831 A (Hitachi Cable, Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99), Par. Nos. [0032] to [0034]; Fig. 6 (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 March, 2005 (14.03.05)

Date of mailing of the international search report  
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-512385 A (CENTRUM BADAN WYSOKOCISNIENIOWYCH Polskiej Akademii Nauk), 09 December, 1997 (09.12.97), Column 12, line 10 to column 18, line 11; Figs. 1, 2 & WO 1995/004845 A1 & US 5637531 A	1-17
A	JP 56-160400 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 December, 1981 (10.12.81), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01L 21/208, C30B 11/06, 19/02, 29/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01L 21/208, 21/368, C30B 11/06, 19/02, 29/38, 29/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-102316 A (株式会社リコー) 2001.04.13, 【0032】 - 【0056】 , 図1-4 & US 6592663 B1	1-17
Y	F.KAWAMURA et al. 'Synthesis of Bulk GaN Single Crystals Using Na-Ca Flux', Jpn. j. appl. phys. , 2002.12.15, Vol.41, p. L1440-L1442	1-17
Y	JP 11-135831 A (日立電線株式会社) 1999.05.21, 【0032】 - 【0034】 , 図6 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.03.2005

国際調査報告の発送日

29.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫

4 R

9 6 3 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3469



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-512385 A (ツェントルム バダニ ヴィソコチシニエニオヴィ ィフボルスキエイ アカデミイ ナウク) 1997. 12. 09, 第12欄第10 行-第18欄第11行, 図1, 図2 & WO 1995/004845 A1 & US 5637531 A	1-17
A	JP 56-160400 A (松下電器産業株式会社) 1981. 12. 10, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-17